

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.49

## РАСЧЕТ ЧАСТОТ И ФОРМ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ БИГЛИЦИНАТА НЕОДИМА

© 2003 Д.Е. Абрамов, Н.Н. Буков\*, В.Т. Панюшкин

Кубанский государственный университет, Краснодар

Статья поступила 17 января 2002 г.

Приведены результаты рентгеноструктурного и ИК, КР спектроскопического исследования биглицината неодима. Проведен пофрагментный расчет частот и форм нормальных колебаний, дающий полное описание экспериментальных колебательных спектров. Показано, что исследуемое соединение необходимо рассматривать как димер состава  $(\text{NdCl}_3 \cdot 2\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O})_2$ . Приведен набор силовых констант биглицината неодима, которые могут быть использованы при теоретическом анализе колебательных спектров комплексов РЗЭ с  $\alpha$ -аминокислотами.

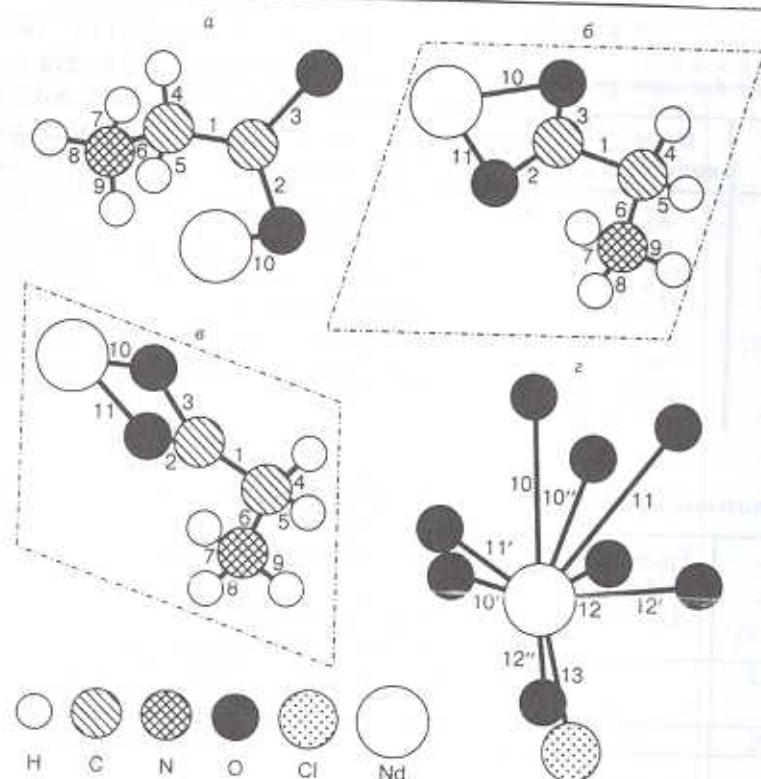
**Ключевые слова:** нормальное колебание, ИК, КР спектр, силовая константа, биглицинат неодима.

Ранее [1] нами было проведено рентгеноструктурное изучение биглицината неодима и показано, что исследуемое соединение необходимо рассматривать как димер состава  $(\text{NdCl}_3 \cdot 2\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O})_2$ , где  $\text{HCl} = \text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ , а также измерены ИК спектры (область  $150\text{—}4600\text{ см}^{-1}$ ) этого соединения. В то же время попытки однозначного отнесения полос поглощения, связанные с решением прямой спектральной колебательной задачи для полученной модели, включающей два иона  $\text{Nd}^{3+}$ , четыре молекулы глицина бетаинового строения, шесть молекул воды и шесть ионов хлора, из которых два входят во внутреннюю координационную сферу ионов  $\text{Nd}^{3+}$ , до сих пор были безуспешны [2].

В работах [3–5] приведено теоретическое обоснование расчета, заключающегося в том, что тяжелый атом(ион)-комплекссообразователь гасит варианты кинематические взаимодействия лигандов между собой, и реальный комплекс может быть достаточно успешно описан его фрагментами. Особенностью нашего решения является неизменность наборов силовых постоянных в различных используемых моделях, описывающих реальный комплекс (см. рисунок) [6–8].

Целью настоящего сообщения является иллюстрация возможностей пофрагментного расчета на примере биглицината неодима и определения единого набора силовых постоянных для комплексов аминокислот с РЗЭ. Расчеты производились на компьютере IBM PC с помощью нашего программного комплекса [9, 10]. Результатом расчетов являются частоты и формы нормальных колебаний. При этом для расчета в качестве исходного приближения использовался силовой набор для молекулы глицина бетаинового строения (табл. 1). Исходные силовые константы для координационного узла были получены по эмпирическим уравнениям Беджера [11] и Горди [5], уточнены в процессе расчета и представлены в табл. 2. Также нами был записан КР спектр (табл. 3), позволивший по изменениям интенсивности линий комбинационного рассеяния группы  $\text{COO}^-$  судить о локальной симметрии координированных лигандов. При расчетах всех фрагментов в качестве исходных геометрических параметров были взяты наши данные рентгеноструктурного анализа [1]. Колебания фрагмента  $\text{Nd}-\text{OH}_2$  были рассчитаны для получения достаточно полной картины исследования комплекса; расчет приведен в табл. 3 в круглых скобках.

\* E-mail: bukov@chem.kubsu.ru



Фрагменты координационного полиэдра иона неодима: а —  $\Gamma = 27A$ ; б —  $\Gamma = 17A' + 10A''$ ; в —  $\Gamma = 16A' + 11A''$ ; г —  $\Gamma = 24A$

Таблица 1

Набор силовых постоянных молекулы глицина бетаинового строения:  $N^+H_3CH_2COO^-$

Колеб. координата	$10^6 \text{ см}^{-2}$	Колеб. координата	$10^6 \text{ см}^{-2}$	Колеб. координата	$10^6 \text{ см}^{-2}$
$K_1$	7,02	$H_3^2$	0,92	$A_3^{1,3}$	0,43
$K_2$	9,15	$H_4^1$	0,25	$A_4^{1,4}$	0,20
$K_3$	9,15	$H_6^1$	0,35	$A_6^{1,6}$	0,20
$K_4$	8,34	$H_6^4$	0,20	$A_6^{7,8}$	0,20
$K_6$	8,60	$H_5^4$	0,30	$A_7^{6,7}$	0,18
$K_7$	10,77	$H_7^6$	0,45	$A_7^{7,8}$	0,18
$K_{1,2}$	0,39	$H_8^7$	0,25	$A_{1,3}^{1,2}$	0,10
$K_{1,3}$	0,39	$A_1^{1,2}$	0,04	$A_{2,3}^{1,2}$	0,10
$K_{2,3}$	0,48	$A_1^{1,3}$	0,04	$A_{1,3}^{2,3}$	0,10
$K_{1,4}$	0,91	$A_1^{1,4}$	0,20	$A_{1,4}^{1,2}$	0,05
$K_{4,5}$	0,71	$A_1^{1,6}$	0,22	$A_{1,5}^{1,4}$	0,05
$K_{4,6}$	0,89	$A_2^{1,2}$	0,43	$A_{4,5}^{1,6}$	-0,05
$K_{6,7}$	0,88	$A_2^{1,3}$	0,43	$A_{6,8}^{6,7}$	0,05
$K_{7,8}$	0,73	$A_2^{2,3}$	0,43	$A_{7,9}^{7,8}$	-0,05
$H_2^1$	0,59	$A_3^{2,3}$	0,43	$A_{6,7}^{1,6}$	0,07
$H_3^1$	0,59	$A_3^{1,2}$	0,43	$A_{6,7}^{4,6}$	0,02

Таблица 2

Силловые постоянные биглицината неодима

Кол. координата	$10^6 \text{см}^{-2}$	Кол. координата	$10^6 \text{см}^{-2}$
$K_{10}$	3,63	$K_{2,3}$	0,60
$K_3$	10,80	$K_{10,11}$	0,55
$K_2$	12,60	$H_2^{10}$	0,35
$K_1$	8,60	$A_{10,2}^{10}$	0,20
$K_{10,3}$	0,66	$A_{10,2}^{10,11}$	0,18

В табл. 3 приведены экспериментальные данные и результаты расчета для моделей (см. рисунок б, з) и фрагмента Nd—OH<sub>2</sub>. Модель на рисунке а не использовалась для расчета из-за допущения в ней монодентантной координации по карбоксильной группе. О бидентантной координации карбоксильной группы свидетельствует сближение полос поглощения симметричного и асимметричного колебания группы COO<sup>-</sup> [5] и данные рентгеноструктурного анализа [1]. Модель на рисунке в почти полностью совпадает с

Таблица 3

Экспериментальные и рассчитанные частоты и формы колебаний биглицината неодима

Эксперимент		Групповое отнесение [1, 5—8]	Расчет нормальных колебаний исследуемых моделей				
ИК	КР		$\Gamma = 17A' + 10A''$			$\Gamma = 24A$	
1	2	3	Частота	Форма	Координата	Частота (Nd—OH <sub>2</sub> )	Координата
1	2	3	4	5	6	7	8
3410срш	3422ср	$\nu_{\text{ас}}\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$	—	—	—	(3489)	$\nu_{\text{ас}}\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$
3365сш	—	$\nu_3\text{OH}(\text{H}_2\text{O}),$ $\nu_{\text{ас}}\text{NH}_3$	3532	$A'$	$q_9$	(3416)	$\nu_3\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$
—	—	—	3172	$A''$	$q_9 + q_8 - q_7$	—	—
3070с	3010ср	$\nu_2\text{CH}, \nu_{\text{ас}}\text{NH}_3$	3070	$A'$	$q_9 + q_8 + q_7$	—	—
2970с	2973ср	$\nu_{\text{ас}}\text{CH}, \nu_2\text{NH}_3$	2986	$A''$	$q_4 - q_5$	—	—
—	2968с	—	—	—	—	—	—
—	2940ср	$\nu_2\text{CH}, \nu_2\text{NH}_3$	2914	$A'$	$q_4 + q_5$	—	—
—	2845ср	—	—	—	—	—	—
1637елш	1670сл	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	—	—	—	(1621)	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
1618ср	—	$\delta_{\text{ас}}\text{NH}_3$	—	—	—	—	—
1604с	1600с	$\nu_{\text{ас}}\text{COO}^-,$ $\delta_{\text{ас}}\text{NH}_3$	1560	$A''$	$q_2 - q_3$	—	—
—	1570ср	$\nu_{\text{ас}}\text{COO}^-,$ $\delta_{\text{ас}}\text{NH}_3$	1566	$A'$	$\alpha_{8,9} + \alpha_{9,7} - \alpha_{8,7}$	—	—
1512ср	1506ср	$\delta_5\text{NH}_3$	1478	$A'$	$\alpha_{8,9} + \alpha_{9,7} + \alpha_{8,7}$	—	—
—	1481ср	$\delta_{\alpha}\text{CH}_2$	—	—	—	—	—
—	1458сл	$\delta_{\alpha}\text{CH}_2$	—	—	—	—	—
1445ср	1444ср	$\delta_{\alpha}\text{CH}_2$	1453	$A'$	$\alpha_{5,4}$	—	—
1413с	1414ср	$\nu_3\text{COO}^-$	1397	$A'$	$q_2 + q_3$	—	—
1338с	1357с	$\delta_{\alpha}\text{CH}_2$	—	—	—	—	—
1318с	1303с	$\delta_7\text{CH}_2$	1352	$A'$	$q_5, q_4$	—	—
1284ср	—	$\delta_5\text{CH}_2,$ $\delta\text{NCH}$	—	—	—	—	—
1230сл	1210ср	$\delta_7\text{NH}_3$	—	—	—	—	—
1165сл	—	$\delta\text{CCN},$ $\delta\text{ONdCl}$	—	—	—	—	—

Окончание табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8
1140сл	1140ср	$\delta_r\text{NH}_3, \rho_r\text{NH}_3$	1152	$A''$	$\alpha_{8,9}-\alpha_{9,7}-\alpha_{8,7}$	—	—
1100ср	1112ср	$\delta_p\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	(1112)	$\delta_p\text{H}_2\text{O}$
1042ср	1037ср	$\nu\text{CN}$	1033	$A'$	$q_6$	—	—
1007ср	1019ср	$\delta_r\text{NH}_3$	1120	$A''$	$\alpha_{8,9}-\alpha_{9,7}-\alpha_{8,7}$	—	—
1016ср	921ср	$\nu\text{CC}, \delta\text{CCN}$	920	$A'$	$\alpha_{1,6}$	—	—
876сл	894ср	$\nu\text{CC}, \rho_s\text{COO}^-, \delta_r(\text{H}_2\text{O})$	868	$A'$	$q_1$	(984)	$\delta_p\text{H}_2\text{O}$
830сл	850ср	$\delta_r\text{NH}_3, \delta\text{CCN}$	—	—	—	—	—
—	775сл	$\delta_r\text{CH}_2$	—	—	—	—	—
772ср	700ср	$\delta\text{CCN}, \delta\text{CCH}, \delta\text{NCH}$	746	$A'$	$\alpha_{1,4}$	—	—
662ср	650ср	$\delta_s\text{COO}^-$	673	$A''$	$\alpha_{3,2}-\alpha_{3,1}+\alpha_{2,1}$	—	—
615сл	600ср	$\delta_r\text{COO}^-$	574	$A'$	$\alpha_{3,1}+\alpha_{2,1}$	—	—
580сл	—	$\nu\text{NdO}(\text{H}_2\text{O}), \delta_s\text{COO}^-$	—	—	—	(522)	$\nu\text{NdO}(\text{H}_2\text{O})$
538сл	530ср	$\rho_r\text{H}_2\text{O}, \rho_r\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	—	—
507сл	506ср	$\delta\text{CCN}, \delta\text{CNH}, \nu\text{NdO}$	528	$A''$	$\alpha_{7,6}$	478	$q_{11}$
460ср	—	$\rho\text{NH}_3$	492	$A'$	$\alpha_{8,9}+\alpha_{9,7}+\alpha_{8,7}$	478	$q_{11}$
426сл	420сл	$\nu\text{NdCl}, \rho_r\text{H}_2\text{O}, \nu\text{NdO}(\text{H}_2\text{O})$	—	—	—	427	$q_{15}$
376ср	390ср	—	368	$A'$	$q_7-q_{11}$	—	—
332сл	362ср	—	353	$A'$	$\alpha_{2,3}$	—	—
318ср	—	—	—	—	—	—	—
305ср	—	—	—	—	—	—	—
280сл	284сл	$\nu\text{NdO}, \delta\text{ONdO}$	—	—	—	—	—
258сл	265ср	$\nu\text{NdO}, \delta\text{ONdO}$	—	—	—	—	—
241ср	—	$\nu\text{NdO}, \delta\text{ONdO}$	—	—	—	213	$\alpha_{10,11}$
232ср	—	$\nu\text{NdCl}$	—	—	—	186	$\alpha_{10,11}$
219ср	200сл	$\delta\text{CONd}, \nu\text{NdO}$	178	$A'$	$\alpha_{10,11}$	—	—
—	195сл	$\rho_r\text{COO}^-, \rho_r\text{CH}_2$	—	—	—	—	—
162сл	166сл	$\nu\text{NdCl}$	—	—	—	—	—
—	152сл	$\rho_r\text{CONd}$	—	—	—	—	—
130ср	130ср	$\nu\text{NdCl}$	130,3	$A''$	$\alpha_{3,10}+\alpha_{2,11}+\alpha_{10,11}$	—	—
—	119ср	$\rho(\text{H}_2\text{O}), \nu\text{NdCl}$	—	—	—	—	—
—	110сл	$\nu\text{NdO}$	112	$A''$	$\alpha_{11,10}$	—	—
95ср	89ср	$\delta\text{ONdO}, \delta\text{COO}^-, \delta\text{N}^+\text{H}_3$	—	—	—	99	$\alpha_{10,11}$
—	76сл	$\delta\text{N}^+\text{H}_3\delta\text{NdO}, \delta\text{ONdO}$	—	—	—	88	$\alpha_{10,11}$
—	53сл	—	—	—	—	—	—

моделью *b* (различие наблюдается только в отнесении форм нормальных колебаний координированной карбоксильной группы). Модель *b* выбрана нами потому, что полностью соответствует фрагменту молекулярного комплекса глицината неодима, обладающему локальной симмет-

Окончание табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8
1140сл	1140ср	$\delta_r\text{NH}_3, \rho_n\text{NH}_3$	1152	$A''$	$\alpha_{8,9}-\alpha_{9,7}-\alpha_{8,7}$	—	—
1100ср	1112ср	$\delta_p\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	(1112)	$\delta_p\text{H}_2\text{O}$
1042ср	1037ср	$\nu\text{CN}$	1033	$A'$	$q_6$	—	—
1007ср	1019ср	$\delta_r\text{NH}_3$	1120	$A''$	$\alpha_{8,9}-\alpha_{9,7}-\alpha_{8,7}$	—	—
1016ср	921ср	$\nu\text{CC}, \delta\text{CCN}$	920	$A'$	$\alpha_{1,6}$	—	—
876сл	894ср	$\nu\text{CC}, \rho_s\text{COO}^-, \delta_r(\text{H}_2\text{O})$	868	$A'$	$q_1$	(984)	$\delta_p\text{H}_2\text{O}$
830сл	850ср	$\delta_r\text{NH}_3, \delta\text{CCN}$	—	—	—	—	—
—	775сл	$\delta_r\text{CH}_2$	—	—	—	—	—
772ср	700ср	$\delta\text{CCN}, \delta\text{CCH}, \delta\text{NCH}$	746	$A'$	$\alpha_{1,4}$	—	—
662ср	650ср	$\delta_r\text{COO}^-$	673	$A''$	$\alpha_{3,2}-\alpha_{3,1}+\alpha_{2,1}$	—	—
615сл	600ср	$\delta_n\text{COO}^-$	574	$A'$	$\alpha_{3,1}+\alpha_{2,1}$	—	—
580сл	—	$\nu\text{NdO}(\text{H}_2\text{O}), \delta_r\text{COO}^-$	—	—	—	(522)	$\nu\text{NdO}(\text{H}_2\text{O})$
538сл	530ср	$\rho_n\text{H}_2\text{O}, \rho_r\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	—	—
507сл	506ср	$\delta\text{CCN}, \delta\text{CNH}, \nu\text{NdO}$	528	$A''$	$\alpha_{7,6}$	478	$q_{11}$
460ср	—	$\rho\text{NH}_3$	492	$A'$	$\alpha_{8,9}+\alpha_{9,7}+\alpha_{8,7}$	478	$q_{11}'$
426сл	420сл	$\nu\text{NdCl}, \rho_r\text{H}_2\text{O}, \nu\text{NdO}(\text{H}_2\text{O})$	—	—	—	427	$q_{13}$
376ср	390ср	—	368	$A'$	$q_7-q_{11}$	—	—
332сл	362ср	—	353	$A'$	$\alpha_{23}$	—	—
318ср	—	—	—	—	—	—	—
305ср	—	—	—	—	—	—	—
280сл	284сл	$\nu\text{NdO}, \delta\text{ONdO}$	—	—	—	—	—
258сл	265ср	$\nu\text{NdO}, \delta\text{ONdO}$	—	—	—	—	—
241ср	—	$\nu\text{NdO}, \delta\text{ONdO}$	—	—	—	213	$\alpha_{10',11}'$
232ср	—	$\nu\text{NdCl}$	—	—	—	186	$\alpha_{10,11}$
219ср	200сл	$\delta\text{CONd}, \nu\text{NdO}$	178	$A'$	$\alpha_{10,11}$	—	—
—	195сл	$\rho_r\text{COO}^-, \rho_r\text{CH}_2$	—	—	—	—	—
162сл	166сл	$\nu\text{NdCl}$	—	—	—	—	—
—	152сл	$\rho_n\text{CONd}$	—	—	—	—	—
130ср	130ср	$\nu\text{NdCl}$	130,3	$A''$	$\alpha_{3,10}+\alpha_{2,11}+\alpha_{10,11}$	—	—
—	119ср	$\rho(\text{H}_2\text{O}), \nu\text{NdCl}$	—	—	—	—	—
—	110сл	$\nu\text{NdO}$	112	$A''$	$\alpha_{11,10}$	—	—
95ср	89ср	$\delta\text{ONdO}, \delta\text{COO}^-, \delta\text{N}^+\text{H}_3$	—	—	—	99	$\alpha_{10',11}'$
—	76сл	$\delta\text{N}^+\text{H}_3\delta\text{NdO}, \delta\text{ONdO}$	—	—	—	88	$\alpha_{10',11}'$
—	53сл	—	—	—	—	—	—

моделью *b* (различие наблюдается только в отнесении форм нормальных колебаний координированной карбоксильной группы). Модель *b* выбрана нами потому, что полностью соответствует фрагменту молекулярного комплекса глицината неодима, обладающему локальной симмет-

рией  $C_S$  ( $\Gamma = 17A' + 10A''$ ) с бидентантной координацией по карбоксильной группе, лежащей в плоскости симметрии [1].

Полного совпадения расчетных и экспериментальных частот мы не добивались, так как расчет проводится для изолированной молекулы или фрагмента, а в эксперименте мы имеем спектр кристаллической структуры, содержащий кроме основных полос поглощения составные частоты и обертоны, а также колебания кристаллической решетки.

Модель на рисунке 2 соответствует координационному полиэдру иона неодима  $\Gamma = 24A$ . Для данной модели отпадает необходимость использовать недиагональные элементы, так как они отвечают за взаимодействие лигандов между собой через центральный атом-комплексобразователь, а именно этим взаимодействием можно пренебречь [3, 11]. В то же время расчет полиэдра позволил нам различить частоты поглощения связи Nd—O (для атомов кислорода молекул воды и глицина, входящих в структуру комплекса) и указать частоты поглощения связи Nd—Cl.

Как видно из табл. 3, расчеты находятся в хорошем соответствии с экспериментальным отнесением. Следовательно, использование единого набора силовых постоянных позволяет исследовать различные возможные конфигурации молекулы глицина в биглицинате неодима.

ИК спектры в диапазоне  $150\text{--}4600\text{ см}^{-1}$  были записаны на спектрофотометре Perkin-Elmer-180, а длинноволновые в области  $50\text{--}400\text{ см}^{-1}$  на спектрометре ЛАФС-1000 в вазелиновом масле и таблетках с КВг. КР спектры записывались на спектрометре SPEX Ramalog с гелий-неоновым и аргоновым лазерными источниками возбуждения. Мелкокристаллический порошок исследуемого соединения помещали в стеклянные или кварцевые капилляры.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пахомов В.И., Буков Н.Н., Панюшкин В.Т. // Координац. химия. – 1982. – 8, № 3. – С. 402 – 409.
2. Панюшкин В.Т. Спектроскопия координационных соединений РЗЭ. – Ростов-на-Дону: Изд-во Ростов. ун-та, 1984. – 115 с.
3. Грибов Л.А., Деметьева В.А. Моделирование колебательных спектров сложных соединений на ЭВМ. – М.: Наука, 1989. – 160 с.
4. Варшавский Ю.С., Маширов Л.Г., Суглобов Д.Н. // В сб. "Колебательные спектры в неорганической химии", – М.: Наука, 1970. – С. 29.
5. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – 411 с.
6. Панюшкин В.Т., Буков Н.Н. // Журн. прикл. спектроскоп. – 1987. – 47, № 3. – С. 520 – 525.
7. Панюшкин В.Т. // Там же. – 1982. – 37, №3. – С. 496 – 499.
8. Панюшкин В.Т. // Журн. структур. химии. – 1980. – 21, № 4. – С. 206 – 210.
9. Абрамов Д.Е., Панюшкин В.Т., Буков Н.Н. Программный комплекс расчета частот и форм нормальных колебаний многоатомных молекул. Свидетельство о регистрации Пр. ЭВМ № 200061171.
10. Панюшкин В.Т., Буков Н.Н., Абрамов Д.Е. // Известия вузов. Северокавказский регион. Естественные науки. – 2002. – № 1. – С. 117 – 121.
11. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1977. – 87 с.