

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ С ЭФИРАМИ АЦЕТОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

**А. М. Мищенко^{*}, Е. К. Трунова,
Л. И. Железнова, Т. А. Макотрик**

УДК 535.343.2-15:[546.650:547.484.34]-386

*Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины,
03142, Киев, просп. Академика Палладина, 32/34, Украина; e-mail: a.m.mishchenko@ukr.net*

(Поступила 6 сентября 2018)

В диапазоне частот 400—1700 см⁻¹ исследованы ИК спектры гидроксокомплексов лантанидов (Ln) с β-кетозэфирами метил-, этил- и аллилацетоацетатом состава LnL₂OH · H₂O (Ln = La, Gd, Lu; L — β-кетозэстератный анион). С целью интерпретации спектров и отнесения полос, обусловленных колебаниями β-кетозэстератных лигандов, в приближении PBE0/ECP46(60)MWB+DZP проведен нормально-координатный анализ модельных комплексов LnL(OH)₂ (Ln = La, Lu). На основании экспериментальных данных и результатов расчетов показано, что радиус иона Ln(III) и строение углеводородного радикала алкоксильного заместителя практически не влияют на величину π-электронной делокализации в сопряженной системе [OCCCO] хелатного фрагмента комплексов, в то время как уменьшение ионного радиуса Ln(III) приводит к увеличению сопряжения в эфирной C(O)O-группе лигандов.

Ключевые слова: ИК спектроскопия, β-кетозэстераты лантанидов, нормально-координатный анализ, индекс НОМА.

The IR spectra of hydroxo complexes of lanthanides (Ln) with β-ketoesters methyl, ethyl, and allyl acetoacetate having the general formula LnL₂OH·H₂O (Ln = La, Gd, Lu; L — β-ketoesterate anion) were studied in the 400—1700 cm⁻¹ range. In order to interpret the spectra and assign bands caused by vibrations of the β-ketoesterate ligands, a normal coordinate analysis of the model complexes LnL(OH)₂ (Ln = La, Lu) was performed at the approximation of PBE0/ECP46(60)MWB+DZP. The experimental data coupled with theoretical calculations show that the radius of the Ln(III) ion and the structure of the hydrocarbon radical of the alkoxy substituent have a negligible effect on the value of π-electron delocalization in the [OCCCO] conjugated system of the chelate fragments, whereas the decrease of the Ln(III) ionic radius leads to increase of conjugation in the ester C(O)O group of ligands.

Keywords: IR spectroscopy, lanthanide β-ketoesterates, normal coordinate analysis, HOMA index.

Введение. Кластерные соединения лантанидов (Ln) на основе смешанных гидроксокомплексов Ln(III) с органическими лигандами представляют как теоретический, так и практический интерес, вследствие чего интенсивно изучаются на протяжении последних десятилетий [1, 2]. Для стабилизации гидроксидных кластеров Ln(III) среди органических лигандов наиболее часто используют алифатические и ароматические β-дикетоны [3]. В то же время значительно менее исследованы комплексы лантанидов с β-дикарбонильными соединениями, которые содержат гетероатомы (O, N), непосредственно связанные с атомами углерода карбонильных групп лиганда (β-кетозэфиры, эфиры малоновой

IR SPECTROSCOPIC STUDY OF LANTHANIDE HYDROXOCOMPLEXES WITH ESTERS OF ACETOACETIC ACID

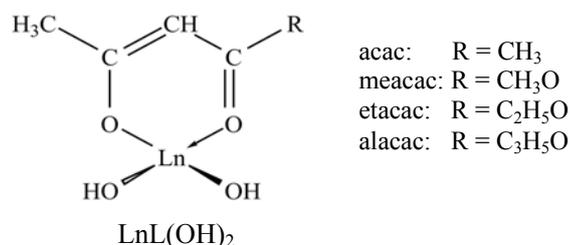
A. M. Mishchenko^{*}, E. K. Trunova, L. I. Zheleznova, T. A. Makotryk (*V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Prosp., Kiev, 03142, Ukraine; e-mail: a.m.mishchenko@ukr.net*)

^{*}Автор, с которым следует вести переписку.

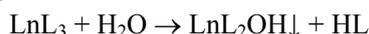
кислоты, β -кетоамиды и т. д.). В частности, гидроксокомплексы Ln(III) с β -кетоэфирами представлены в [4—9].

Для идентификации этих соединений наряду с другими физико-химическими методами используют метод ИК спектроскопии. Однако в работах [4—9] ограничивались предварительным отнесением основных полос поглощения в ИК спектрах комплексов и обсуждалось положение лишь немногих из них (в основном валентных колебаний полукоррелированных связей $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})$ хелатных фрагментов лигандов). Вероятнее всего это вызвано тем, что в отличие от координационных соединений редкоземельных элементов с β -дикетонами [10, 11] в литературе отсутствует подробная информация относительно теоретического анализа колебательных спектров β -кетоэстератов Ln(III). По имеющимся данным расчет частот и форм нормальных колебаний ранее проводили только для отдельных β -кетоэфиров [12—14].

В настоящей работе синтезированы и изучены методом ИК спектроскопии гидроксокомплексы La(III), Gd(III) и Lu(III) с алифатическими эфирами ацетоуксусной кислоты $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OR}$: метил- (meacac, R = CH_3), этил- (etacac, R = C_2H_5) и аллилацетоацетатом (alacac, R = C_3H_5) состава $\text{LnL}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (L — β -кетоэстератный анион). Для интерпретации ИК спектров и отнесения полос поглощения, обусловленных колебаниями атомов в β -кетоэстератных лигандах, с использованием теории функционала плотности проведен нормально-координатный анализ модельных моно-лигандных комплексов $\text{LnL}(\text{OH})_2$ (Ln = La, Lu):



Эксперимент и расчеты. Исследуемые комплексы получены взаимодействием нитратов лантанидов с соответствующим β -кетоэфиром и основанием (10 %-ным водным раствором аммиака) в водном (meacac, etacac) или водно-диоксановом (alacac) растворе при мольном соотношении металл:лиганд:основание = 1:3:3. В этих условиях растворимые *трис*-комплексы LnL_3 , которые изначально образуются в растворе, претерпевают частичный гидролиз, что приводит к осаждению нерастворимых гидроксокомплексов [15]:



Состав полученных соединений установлен методами химического анализа и термогравиметрии. Термограммы записаны на дериватографе Q-1500°D системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey в интервале температур 25—500 °C со скоростью нагрева 5 °C/мин в платиновом тигле на воздухе. В зависимости от лиганда дегидратация комплексов происходит в интервале температур 120—190 (meacac), 120—200 (etacac) и 110—170 °C (alacac). Для всех комплексов потеря массы соответствует отщеплению одной молекулы воды. Установлено, что синтезированные соединения отвечают составу $\text{LnL}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, что согласуется с литературными данными [4, 8, 9].

Нормально-координатный анализ модельных комплексов La(III) и Lu(III) с β -кетоэфирами и ацетилацетоном (acac) $\text{LnL}(\text{OH})_2$ проведен в программном пакете GAMESS (US) [16] с использованием гибридного функционала PBE0 [17] (пороги сходимости самосогласованного поля и градиентной оптимизации $1 \cdot 10^{-6}$ а.е., расчет гессиана по численному методу). Для легких атомов использован дважды расщепленный базис Даннинга—Хэя (DZP) с добавленными наборами поляризованных *p*- (H) или *d*-функций (C, O) [18], для La и Lu — штуртгартские наборы ECP46MWB и ECP60MWB [19, 20]. В расчетах принято, что шестичленный хелатный металлоцикл имеет плоское строение, а молекулы комплексов принадлежат точечной группе C_5 . Вычисления проведены на суперкомпьютере СКИТ Института кибернетики им. В. М. Глушкова НАН Украины [21].

ИК спектры гидроксокомплексов в виде таблеток с KBr зарегистрированы на спектрофотометре Specord M80 (Carl Zeiss Jena).

Отнесение полос в экспериментальных спектрах выполнено исходя из рассчитанных интенсивностей нормальных колебаний. Как и ожидалось [22], найденные гармонические частоты нормальных колебаний систематически завышены, поэтому для их масштабирования рассчитаны отношения

соответствующих экспериментальных и теоретических частот для β -кетоестератов лантана и лютеция. Таким образом определен масштабирующий коэффициент 0.958.

Для количественной характеристики π -электронной делокализации в хелатных фрагментах [ОСССО] и эфирной группе [C(O)O] β -дикарбонильных лигандов в модельных комплексах использован индекс НОМА (harmonic oscillator measure of aromaticity) — геометрический параметр ароматичности:

$$\text{НОМА} = 1 - \{ \alpha(\text{CC}) \sum [R_{\text{опт}}(\text{CC}) - R_i(\text{CC})]^2 + \alpha(\text{CO}) \sum [R_{\text{опт}}(\text{CO}) - R_i(\text{CO})]^2 \} / n,$$

где R_i и $R_{\text{опт}}$ — рассчитанные и “оптимальные” длины связей ($R_{\text{опт}}(\text{CC}) = 1.397 \text{ \AA}$, $R_{\text{опт}}(\text{CO}) = 1.265 \text{ \AA}$); α — эмпирические константы ($\alpha(\text{CC}) = 98.89 \text{ \AA}^{-2}$, $\alpha(\text{CO}) = 157.38 \text{ \AA}^{-2}$), подобранные таким образом, чтобы НОМА = 1 для системы с полностью делокализованными π -связями ($R_i = R_{\text{опт}}$); n — количество связей в сопряженном фрагменте ($n = 4$ для [ОСССО] и $n = 2$ для [C(O)O]) [23].

Результаты и их обсуждение. За исключением высокочастотных валентных колебаний C–H, большинство полос колебаний β -кетоестератных лигандов расположены в области $<1700 \text{ см}^{-1}$, поэтому в данной работе ИК спектры соединений исследованы в диапазоне $400\text{—}1700 \text{ см}^{-1}$. Частоты максимумов основных полос поглощения и их отнесение для гидроксокомплексов Ln(III) с теасас, етасас и аласас представлены в табл. 1—3. Поскольку ИК спектры комплексов с одним и тем же лигандом сходны и отличаются в основном только энергией отдельных колебаний, на рис. 1 в качестве примера приведены спектры β -кетоестератов La(III).

В ИК спектрах изучаемых комплексов в диапазоне $1500\text{—}1650 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются две интенсивные полосы, соответствующие валентным колебаниям $\nu_s(\text{CO})$ и $\nu_{\text{ас}}(\text{CC})$ в сопряженной системе [ОСССО] бидентатно координированных лигандов. Обе полосы расщеплены, причем в случае $\nu_{\text{ас}}(\text{CC})$ отчетливо проявляются три отдельные компоненты (рис. 1), что, вероятнее всего, вызвано структурной неравноценностью отдельных хелатных колец [1—3].

Т а б л и ц а 1. Основные колебательные частоты (см^{-1}) в ИК спектрах комплексов $\text{Ln}(\text{теасас})_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и их отнесение

Эксперимент			Расчет для $\text{Ln}(\text{теасас})(\text{OH})_2$				Отнесение
			La		Lu		
La	Gd	Lu	I	II	I	II	
1642 1617	1642 1619	1643 1620	1690	1619	1684	1613	$\nu_s(\text{CO})$
1548 1530 1518	1550 1532 1520	1555 1533 1520	1585	1518	1593	1526	$\nu_{\text{ас}}(\text{CC})$
1408 1248 1166 1062 1001 966 910 778 734 629, 611 422	1408 1268 1170 1062 1004 970 914 788 738 624, 600 420	1409 1277 1171 1062 1006 976 915 786 740 616, 608 419	1472 1346 1217 1122 1042 — 966 800 761 — — —	1410 1289 1166 1075 998 — 925 766 729 — — —	1473 1358 1221 1120 1047 — 971 802 762 — — —	1411 1301 1170 1073 1003 — 930 768 730 — — —	$\nu_{\text{ас}}(\text{CO}) + \delta(\text{CH}_3)$ $\nu(\text{C-OCH}_3) + \nu(\text{C-CH}_3)$ $\nu(\text{C-OCH}_3) + \delta(\text{CH}) + \rho_r(\text{CH}_3)$ $\nu(\text{O-CH}_3) + \nu(\text{CC})$ $\nu(\text{O-CH}_3) + \nu(\text{CO}) + \rho_r(\text{CH}_3)$ $\delta(\text{LnOH})$ $\nu_s(\text{C-O-CH}_3) + \nu(\text{C-CH}_3)$ $\pi(\text{OCO}) + \pi(\text{CH})$ $\delta(\text{OCO}) + \delta_{\text{кольца}} + \nu(\text{C-CH}_3)$ $\delta_{\text{кольца}} + \nu(\text{Ln-O})$ $\delta_{\text{кольца}} + \nu(\text{Ln-O})$

Пр и м е ч а н и е. I — без масштабирования, II — с масштабирующим коэффициентом 0.958; ν — валентное, δ — деформационное, π — деформационное внеплоскостное, ρ_r — маятниковое, s — симметричное, as — асимметричное колебание.

Т а б л и ц а 2. Основные колебательные частоты (см^{-1}) в ИК спектрах комплексов $\text{Ln}(\text{etacac})_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и их отнесение

Эксперимент			Расчет				Отнесение
			La		Lu		
La	Gd	Lu	I	II	I	II	
1642, 1616	1644, 1616	1640, 1620	1686	1615	1679	1609	$\nu_s(\text{CO})$
1549, 1532, 1520	1550, 1532, 1520	1548, 1530, 1520	1593	1526	1590	1523	$\nu_{\text{as}}(\text{CC})$
1415	1416	1420	1466	1404	1467	1405	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}) + \delta(\text{CH}_3)$
1261	1268	1274	1336	1280	1347	1290	$\nu(\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5)$
1170	1172	1172	1221	1170	1220	1169	$\nu(\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5) + \delta(\text{CH})$
1098	1097	1092	1149	1101	1151	1103	$\delta(\text{OC}_2\text{H}_5)$
1063	1062	1064	1124	1077	1120	1073	$\nu(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5) + \nu(\text{CC})$
1016	1014	1018	1055	1011	1061	1016	$\nu(\text{C}-\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5)$
965	968	970	1014	971	1019	976	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{CO}) + \nu(\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5)$
861	858	859	900	862	899	861	$\nu_s(\text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
787	785	786	803	769	804	770	$\pi(\text{OCO}) + \pi(\text{CH})$
736	736	737	777	744	786	753	$\delta(\text{OCO}) + \delta_{\text{кольца}} + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
629, 618	627, 615	621	—	—	—	—	$\delta_{\text{кольца}} + \nu(\text{Ln}-\text{O})$
456	459	466	—	—	—	—	$\nu(\text{Ln}-\text{O})$
412	407	410	—	—	—	—	$\delta_{\text{кольца}} + \nu(\text{Ln}-\text{O})$

Примечание. Как в табл. 1.

Т а б л и ц а 3. Основные колебательные частоты (см^{-1}) в ИК спектрах комплексов $\text{Ln}(\text{alacac})_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и их отнесение

Эксперимент			Расчет				Отнесение
			La		Lu		
La	Gd	Lu	I	II	I	II	
1642, 1618	1642, 1620	1640, 1622	1688	1617	1685	1614	$\nu_s(\text{CO})$
1548, 1532, 1518	1548, 1530, 1519	1548, 1530, 1519	1585	1518	1592	1525	$\nu_{\text{as}}(\text{CC})$
1412	1414	1416	1473	1411	1473	1411	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}) + \delta(\text{CH}_3)$
1254	1260	1264	1342	1286	1349	1292	$\nu(\text{C}-\text{OC}_3\text{H}_5)$
1167	1168	1170	1208	1157	1211	1160	$\nu(\text{C}-\text{OC}_3\text{H}_5) + \delta(\text{CH})$
1058	1060	1061	1124	1077	1122	1075	$\nu(\text{O}-\text{C}_3\text{H}_5)$
996	998	998	1052	1008	1052	1008	$\nu(\text{O}-\text{C}_3\text{H}_5) + \nu(\text{CO})$
938	935	934	986	945	988	947	$\nu(\text{CC}) + \rho_r(\text{CH}_2) + \delta_{\text{кольца}}$
785	784	784	798	764	797	764	$\pi(\text{OCO}) + \pi(\text{CH})$
736	740	742	778	745	775	742	$\delta(\text{OCO}) + \delta_{\text{кольца}} + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$

Примечание. Как в табл. 1.

По сравнению с ИК спектрами соответствующих ацетилацетонатов $\text{Ln}(\text{III})$ [24, 25] в спектрах исследуемых β -кетоэстератов барицентры полос $\nu_s(\text{CO})$ и $\nu_{\text{as}}(\text{CC})$ смещены в более высокочастотную область на 80—100 см^{-1} . Это указывает на меньшее сопряжение в β -кетоэстератных хелатах и согласуется с результатами расчета индексов НОМА для фрагмента $[\text{OCCCCO}]$ в модельных комплексах $\text{LnL}(\text{OH})_2$ (табл. 4). Из табл. 4 также видно, что при замене метильной группы в ацетилацетонатном лиганде на алкоксильную наблюдается увеличение силовых постоянных K_f формально двойных связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C}$ в хелатном цикле. Это приводит к возрастанию частот соответствующих валентных колебаний, что и наблюдается в спектрах комплексов $\text{Ln}(\text{III})$ с β -кетоэфиром, поскольку частота колебания, как известно, пропорциональна $K_f^{1/2}$ [26].

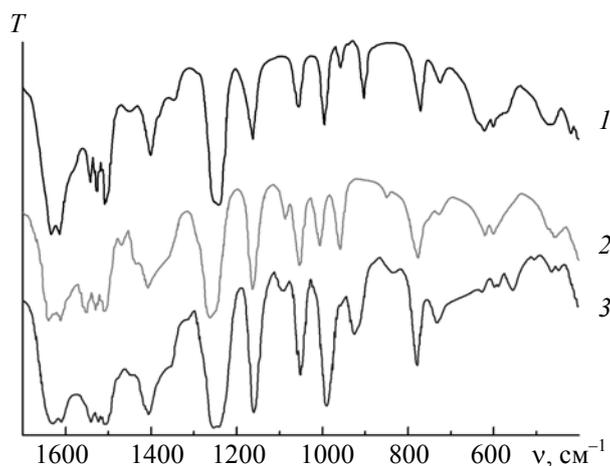
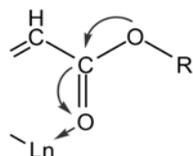


Рис. 1. ИК спектры комплексов $\text{LaL}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{L} = \text{meacac}$ (1), etacac (2), alacac (3)

По результатам нормально-координатного анализа полоса с максимумом при $\sim 1410 \text{ см}^{-1}$ обусловлена преимущественно асимметричным колебанием $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ донорных карбонильных групп и деформационным колебанием метильных групп лигандов. Интенсивная полоса в диапазоне $1250\text{—}1280 \text{ см}^{-1}$ отнесена к валентному колебанию $\nu(\text{C-OR})$, где R — радикал алкоксильной группы. Указанная полоса чувствительна к замене иона металла (рис. 2): в ряду $\text{La} < \text{Gd} < \text{Lu}$ наблюдается смещение ее максимума в высокочастотную область на 29 (meacac), 13 (etacac) и 10 см^{-1} (alacac), что обусловлено возрастанием $K_f(\text{C-OR})$ при увеличении порядкового номера лантанида (табл. 4). Одновременно с этим в ряду металлов уменьшается силовая постоянная соседней формально двойной связи C=O . Таким образом, в ряду лантанидов π -электронная делокализация в эфирной C(O)O -группе лигандов возрастает. Это можно объяснить усилением поляризующего действия катиона Ln(III) при уменьшении его ионного радиуса, что приводит к перераспределению электронной плотности в молекулах комплексов по схеме:



Вместе с тем положение максимумов и расщепление полос колебаний $\nu_s(\text{CO})$, $\nu_{\text{as}}(\text{CC})$ и $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ практически не зависят ни от лантанида, ни от радикала алкоксильного заместителя, что указывает на их незначительное влияние на общее распределение электронной плотности в сопряженной системе хелатного фрагмента лиганда. Полученные результаты подтверждаются расчетами модельных комплексов: при переходе от соединений La(III) к Lu(III) индекс НОМА для эфирной группы увеличивается на 10 %, в то время как для фрагмента $[\text{OCCCO}]$ изменяется менее чем на 0.5 % (табл. 4).

Согласно результатам нормально-координатного анализа, четыре (meacac , etacac) или три (alacac) полосы средней интенсивности, которые наблюдаются в диапазоне $900\text{—}1200 \text{ см}^{-1}$, обусловлены преимущественно валентными колебаниями связей C-O в алкоксильных заместителях. В случае координационных соединений этилацетоацетата (рис. 1, кривая 2) в этой спектральной области присутствует еще одна полоса $\sim 1100 \text{ см}^{-1}$, отвечающая деформации угла O-C-S в этоксилильной группе лиганда. В ИК спектрах комплексов метилацетоацетата (кривая 1) при $\sim 970 \text{ см}^{-1}$ появляется полоса деформационного колебания Ln-O-H , характерного для гидроксокомплексов металлов [27]. Его частота возрастает на 10 см^{-1} при увеличении массы иона Ln(III) в ряду $\text{La} < \text{Gd} < \text{Lu}$ (табл. 1). В спектрах гидроксокомплексов этил- и аллилацетоацетата это колебание маскируется более интенсивными полосами $\nu(\text{C-O})$ β -кетоэстератных лигандов.

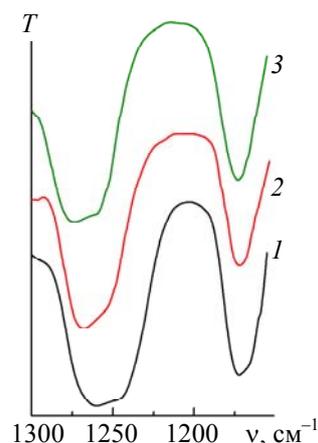


Рис. 2. ИК спектры комплексов $\text{Ln}(\text{etacac})_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в области колебаний $\nu(\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5)$: Ln = La (1), Gd (2), Lu (3)

Т а б л и ц а 4. Силовые постоянные K_f (мдин/Å) и индексы делокализации НОМА, рассчитанные для монолигандных β-дикарбонильных комплексов La(III) и Lu(III)

LaL(OH) ₂					LuL(OH) ₂				
L	acac	meacac	etacac	alacac	L	acac	meacac	etacac	alacac
$K_f(\text{C}=\text{O})$	8.50	8.89	8.81	8.88	$K_f(\text{C}=\text{O})$	8.40	8.71	8.67	8.74
$K_f(\text{C}=\text{C})$	5.71	6.17	6.32	6.13	$K_f(\text{C}=\text{C})$	5.71	6.28	6.21	6.26
$K_f(\text{C}-\text{O})$	8.46	8.02	8.03	8.05	$K_f(\text{C}-\text{O})$	8.38	7.97	7.94	7.99
$K_f(\text{C}-\text{C})$	5.63	5.41	5.32	5.44	$K_f(\text{C}-\text{C})$	5.67	5.38	5.40	5.44
$K_f(\text{C}-\text{OR})$	—	5.72	5.71	5.68	$K_f(\text{C}-\text{OR})$	—	5.93	5.96	5.90
$K_f(\text{La}-\text{O})^*$	0.92	0.92	1.00	1.02	$K_f(\text{Lu}-\text{O})^*$	1.29	1.30	1.33	1.26
НОМА(ОСССО)	0.982	0.972	0.969	0.976	НОМА(ОСССО)	0.980	0.969	0.968	0.972
НОМА(С(О)О)	—	0.544	0.557	0.545	НОМА(С(О)О)	—	0.603	0.625	0.603

* Усредненное значение по двум связям Ln–O.

В низкочастотной области ИК спектров (400—700 cm^{-1}) β-дикарбонильных комплексов металлов проявляются полосы, связанные с деформациями хелатных колец ($\delta_{\text{кольца}}$) и валентными колебаниями $\nu(\text{Ln}-\text{O})$. Положение указанных полос очень чувствительно как к природе металла, так и к геометрии хелатного кольца [24, 25]. Однако, поскольку точные структурные параметры металлоциклов в исследуемых гидроксикомплексах неизвестны, на основании результатов нормально-координатного анализа модельных монолигандных комплексов провести точное отнесение полос в экспериментальных ИК спектрах не удалось. Так как геометрическое строение фрагмента [ОСССО] β-кетоестератного лиганда практически не зависит от центрального иона, можно предположить, что частоты деформационных колебаний также должны слабо отличаться для комплексов разных лантанидов. Это позволяет отнести к $\delta_{\text{кольца}}$ две полосы, которые в спектрах комплексов meacac и etacac наблюдаются при ~415 и ~620 cm^{-1} (рис. 1, кривые 1 и 2). При этом более высокочастотная полоса расщеплена как минимум на две компоненты, что очевидно обусловлено несимметричностью хелатных колец. С другой стороны, при переходе от La(III) к Lu(III) силовые постоянные связей Ln–O увеличиваются в среднем на 25—40 % (табл. 4), а приведенная масса системы [Lu–O] (14.66 а.е.м.) лишь на 2 % больше, чем для системы [La–O] (14.35 а.е.м.), поэтому при увеличении порядкового номера лантанида частота валентного колебания связи Ln–O должна возрастать [26]. В спектрах комплексов этилацетоацетата полоса с частотой ~460 cm^{-1} при переходе от La(etacac)₂OH·H₂O к Lu(etacac)₂OH·H₂O смещается в высокочастотную область на 10 cm^{-1} (табл. 2), на основании чего ее можно отнести к колебанию $\nu(\text{Ln}-\text{O})$.

Заключение. На основании расчета частот и форм нормальных колебаний в модельных монолигандных комплексах проведено отнесение основных полос поглощения, которые наблюдаются в ИК спектрах гидроксикомплексов La(III), Gd(III) и Lu(III) с метил-, этил- и аллилацетоацетатом

в диапазоне частот 400—1700 см⁻¹. Показано, что в ряду лантанидов вследствие усиления поляризующего действия катиона Ln(III) возрастает величина π-электронной делокализации в эфирной С(О)О-группе лигандов за счет упрочнения связи С—OR с одновременным ослаблением соседней связи С=O. Результаты проведенного исследования могут быть использованы при интерпретации ИК спектров комплексов лантанидов с другими алифатическими эфирами ацетоуксусной кислоты.

- [1] **Z. Zheng**. In “Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth”, Eds. K. A. Gschneidner, Jr., J.-C. G. Bünzli, V. K. Pecharsky, **40**, ch. 245, Amsterdam, Elsevier North-Holland (2010) 109—239
- [2] **A. T. Wagner, P. W. Roesky**. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2016) 782—791
- [3] **P. C. Andrews, W. J. Gee, P. C. Junk, M. Massi**. *New J. Chem.*, **37** (2013) 35—48
- [4] **N. K. Dutt, S. Rahut**. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32** (1970) 2905—2909
- [5] **L. G. Hubert-Pfalzgraf, N. Miele-Pajot, R. Papiernik, J. Vaissermann**. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1999) 4127—4130
- [6] **A. P. Souza, F. A. Almeida Paz, R. O. Freire, L. D. Carlos, O. L. Malta, S. Alves, Jr., G. F. de Sa**. *J. Phys. Chem. B*, **111** (2007) 9228—9238
- [7] **A. P. Souza, S. Alves, Jr., O. L. Malta**. *Opt. Mater.*, **33** (2011) 402—407
- [8] **I. A. Savchenko, A. S. Berezhnytska, N. B. Ivakha, E. K. Trunova**. In “Nanocomposites, Nanophotonics, Nanobiotechnology, and Applications”, Eds. O. Fesenko, L. Yatsenko, Cham, Springer International Publishing (2015) 85—94
- [9] **И. И. Желтвай, Н. С. Новикова, Е. Д. Килименчук, Е. В. Малинка**. *Укр. хим. журн.*, **84**, № 5 (2018) 56—63
- [10] **В. В. Слизнаев, С. Б. Лапшина, Г. В. Гиричев**. *Журн. структ. химии*, **48** (2007) 857—870
[**V. V. Sliznev, S. B. Lapshina, G. V. Girichev**. *J. Struct. Chem.*, **48** (2007) 796—810]
- [11] **K. Babić-Samardžija, S. P. Sovilj, V. M. Jovanović**. In “The Chemistry of Metal Enolates. Part 1”, Ed. J. Zabicky, Chichester, John Wiley & Sons (2009) 81—130
- [12] **M. M. Schiavoni, H. E. Di Loreto, A. Hermann, H.-G. Mack, S. E. Ulic, C. O. Della Védova**. *J. Raman Spectrosc.*, **32** (2001) 319—329
- [13] **S. F. Tayyari, F. Naghavi, S. Pojhan, R. W. McClurg, R. E. Sammelson**. *J. Mol. Struct.*, **987** (2011) 241—254
- [14] **А. М. Мищенко**. *Укр. хим. журн.*, **82**, № 5 (2016) 15—28
- [15] **А. М. Мищенко**. Влияние природы заместителей и электронного строения металла на состав, устойчивость и свойства β-дикарбонильных комплексов лантанидов: автореф. дис. ... канд. хим. наук, Киев (2018)
- [16] **M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, Jr.**. *J. Comput. Chem.*, **14** (1993) 1347—1363
- [17] **C. Adamo, V. Barone**. *J. Chem. Phys.*, **110** (1999) 6158—6170
- [18] **T. H. J. Dunning, P. J. Hay**. In “Methods of Electronic Structure Theory”, Ed. H. F. Schaefer, New York, Plenum Press (1977) 1—27
- [19] **M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss**. *Theor. Chim. Acta*, **75** (1989) 173—194
- [20] **M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss**. *Theor. Chim. Acta*, **85** (1993) 441—450
- [21] **А. Л. Головинский, А. Л. Маленко, И. В. Сергиенко, В. Г. Тульчинский**. *Вісн. НАН України*, № 2 (2013) 50—59
- [22] **К. В. Березин, В. В. Нечаев, О. Д. Зиганшина**. *Журн. структ. химии*, **45** (2004) 232—239
[**K. V. Berezin, V. V. Nechaev, O. D. Ziganshina**. *J. Struct. Chem.*, **45** (2004) 217—224]
- [23] **T. M. Krygowski**. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **33** (1993) 70—78
- [24] **S. Misumi, N. Iwasaki**. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40** (1967) 550—554
- [25] **Л. А. Грибов, Ю. А. Золотов, М. П. Носкова**. *Журн. структ. химии*, **9** (1968) 448—457
[**L. A. Gribov, Yu. A. Zolotov, M. P. Noskova**. *J. Struct. Chem.*, **9** (1968) 378—386]
- [26] **Ю. А. Пентин, Л. В. Вилков**. *Физические методы исследования в химии*, Москва, Мир (2012) 200—209
- [27] **Н. А. Костромина, В. Н. Кумок, Н. А. Скорик**. *Химия координационных соединений*, Москва, Высшая школа (1990) 276—280